

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-171733

⑯ Int. Cl.³
G 11 B 7/24
// B 41 M 5/00
G 11 C 13/04

識別記号

府内整理番号
7247-5D
7381-2H
7343-5B

⑯ 公開 昭和58年(1983)10月8日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 光記録媒体

⑯ 特 願 昭57-53218

⑯ 出 願 昭57(1982)3月31日

⑯ 発明者 南波憲良
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内

⑯ 発明者 浅見茂
東京都中央区日本橋一丁目13番

1号東京電気化学工業株式会社
内

⑯ 発明者 黒岩顯彦

東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内

⑯ 出願人 ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番
1号

⑯ 代理人 弁理士 石井陽一

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

基体上に、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と光吸収体とを含む記録層を有し、当該記録層上に、金属元素を含有する樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み取りヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩

耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になつていて。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ピットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このピットにより情報を記録し、このピットを読み出し光で検出して読み出しを行うものがある。

そして、このようなピット形成型の媒体の1例として、ニトロセルロース等の自己酸化性化合物と光吸収体とを含む記録層を設置し、ニトロセルロース等を分解させてピットを形成するものや、熱可塑性樹脂と光吸収体とからなる記録層を設置し、樹脂を融解してピットを形成するものなどが知られている。

しかし、このような塗膜型記録層にピット

を形成する媒体では、読み出し光のくりかえし照射によつて、ピットの形状がしだいに変化してくる再生劣化が発生し、S/N比が劣化してくるという欠点がある。

また、S/N比自体も小さいという欠点がある。

これに対し、本発明者らは、先に、上記のようなピット形成型の記録層塗膜上に、さらの各種樹脂等からなる層を設層被覆する旨を提案している。

このような場合、記録層上に設けた層による放熱効果のため、読み出し光による再生劣化は減少する。

しかし、通常の樹脂層等を上層として設ける場合には、S/N比は小さいままである。

【発明の目的】

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであつて、その主たる目的は、塗膜型記録層にピットを形成するヒートモード光記録

る熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができ、ポリスチレン、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル等いずれも好適に使用される。

一方、これらとともに記録層に含有される光吸收体としては、各種染料、無機ないし有機の顔料、金属超微粉等いずれも好適に使用される。

そして、これらを含む記録層は、常法に従い塗設され、一般に0.3~2μm程度の厚さとされる。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を塗設する基体の材質には特に利限はなく、各種樹脂、ガラス、セラミック、金属等いずれであつてもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれであつても

媒体の再生劣化を格段と減少し、S/N比をきわめて大きくせんとするものである。

本発明者らは、このような目的につき種々検討を行い、本発明をなすに至つた。

すなわち本発明は、基体上に、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と光吸收体とを含む記録層を有し、当該記録層上に、金属元素を含有する樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体である。

【発明の具体的構成】

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

記録層に含有される自己酸化性化合物は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものである。このような自己酸化性化合物の例としては、特願昭55-99202号に記載したようなものを挙げることができるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好適である。

また、自己酸化性化合物にかえて含有され

もよい。

なお、基体は、反射層等の下地層を有するものであつてもよい。

他方、記録層上には、金属元素を含有する樹脂層が形成される。

この場合、層中に含有される金属元素は、実質的には金属の凝集体粒子として析出しては存在しておらず、実質的に金属の原子サイズで樹脂中に相溶されるものである。

凝集体粒子として存在する場合、粒子サイズが0.1μm以上となると、記録の際の解像力が低いものとなつてしまい、また0.001μm~0.01μm程度の粒子として存在するときには、粒子が黒体に近くなり、樹脂層の反射率が低くなり、S/N比が低いものとなつてしまふからである。

金属元素が樹脂中に相溶される場合、金属元素自体は原子として存在してもよく、マトリックとしての樹脂成分と化学結合、イオン結合、配位結合等により結合していくともよ

い。

なお、金属元素の種類は任意のものとすることができる。

他方、樹脂層のマトリックスとしての樹脂成分には特に制限はなく、炭化水素系の有機高分子でも、B、O、N、Cl、F、S、Si等を含む有機高分子であつてもよい。

この場合、このようなマトリックスは、いわゆるプラズマ重合法にて形成されたものであることが好ましい。

このとき、製造が容易で、しかも膜強度が十分高くなり、さらに膜の均一性も良好となるからである。

ここに、プラズマ重合法は、有機物質モノマーを低圧下で熱発させ、直換ないしキャリヤカスを用いて低温プラズマとし、これから重合膜として基体上に析出させるものである。

このような場合、金属元素を含む樹脂層を形成するには、マトリックスとしての樹脂成分のプラズマ重合と、金属元素の蒸着、スパ

ッタリング、イオンプレーティング等の気相被着とを同時に行なうことによつてもよい。

ただ、このような場合、より好ましい態様においては、有機金属物質をモノマーとして用い、これをプラズマ重合して膜形成を行うことにより、金属元素を含む樹脂層を形成することが好ましい。

このような場合、金属元素と樹脂成分との相溶性はきわめて良好となり、製造はより容易となる。

このような場合の有機金属物質としては、有機金属化合物、有機金属キレート化合物、有機金属塩いずれであつてもよい。

そして、好ましく使用できるモノマー有機金属塩としては、以下のような具体的な代表例を挙げることができる。

i) 金属アルコキシド

チタニウムアルコキシド

例えば、チタンのブトキシド、クレジレート、(ジ-1-ブロボキシド)ラクテ

ート、エトキシド、2-エチルヘキソキシド、ローノニレート、ロー(i)プロボキシド、ステアリレート等

アルミニウムアルコキシド

例えば、アルミニウムのブトキシド、ブエノキシド、プロボキシド、メトキシド等

ニオビウムアルコキシド

例えば、ニオブのエトキシド、フエノキシド等

テインアルコキシド

例えば、スズのジブチルテインジメトキシド、トリブチルテインメトキシド

ii) 脂肪酸金属塩

コバルト塩

例えば、酢酸コバルトや、コバルトベンゾエート、コバルトシクロエキサンブチレート、コバルトオキザレート等

銅 塩

例えば、カツバーアセテート、カツバー

シクロヘキサンブチレート等

インジウム塩

例えば、インジウムアセテート等

鉄 塩

例えば、酢酸鉄等

ニッケル塩

例えば、ニッケルアセテート、ニッケルシクロヘキサンブチレート、ニッケル-ローフエニルグリシネット等

スズ 塩

例えば、ジブチルテインジラウレート、ジブチルテインマレート、トリブチルテインアセテート、トリフエニルテインアセテート等

亜鉛 塩

例えば、ネオデカノエート、アセテート、シクロヘキサンブチレート、ステアレート等

iii) 金属アルキル

スズ化合物

例えば、ビス(トリ-ローブチルテイン)オキサイド、ジアリルジブチルテイン、ジベンジルテインオキサイド、ジブチルテインオキサイド、ジオクテルテインオキサイド、ヘキサブチルジテイン、ヘキサフェニルジテイン、メチルトリフェニルテイン、テトラアリルテイン、テトラブチルテイン、テトラエチルテイン、テトラメチルテイン、テトラフェニルテイン、テトラブロビンテイン、トリベンジルテインクロライド、トリフェニルテインクロライド、トリブロビルテインクロライド等

亜鉛化合物

例えば、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛等

ジルコニウム化合物

例えば、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジルコニウムジアセテートオキサイド、ジルコニウム

ム2,4-ベンタジオネート、ジルコニウムヨーフロホキシド、ジルコニウムヨーブロボキシド等

IV) 金属キレート

クロムキレート

例えば、ベンゼントリカルボニルクロミウム、ジベンゼンクロミウム、ビス(シクロベンタジエニル)クロミウム、2-エチルヘキサノエート、2,4-ベンタジオネート等

コバルトキレート

例えば、コバルト2,4-ベンタジオネート、ジカルボニルシクロベンタジエニルコバルト等

銅キレート

例えば、2,4-ベンタジオネート等

インジウムキレート

例えば、2,4-ベンタジオネート等

鉄キレート

例えば、ビス(シクロベンタジエニル)

鉄、ビス(ジカルボニルシクロベンタジエニル鉄)、ビス[ジカルボニル(メチルシクロベンタジエニル)鉄]、ブタジエントリカルボニル鉄、ローブチルフェロセン、トリブチルフェロセン、1,1-ジメチルフェロセン等

ニッケルキレート

例えば、ビス(カルボニルシクロベンタジエニルニッケル)、ビス(シクロベンタジエニル)ニッケル、ニッケル2-エカルヘキサノエート、ニッケル2,4-ベンタジオネート等

なお、以上のような場合、プラズマ重合は、通常の条件にて行えやすく、モノマーの蒸発のさせかた、モノマーの流量、キャリヤーガスを用いるか否か、あるいはキャリヤーガスの種類や流量等は種々変更可能である。また、動作圧力は一般に 10^{-6} ~ 10^{-1} Torr程度とする。さらに基板温度、放電形式、投人電力等も種々のものとすることができる。

以上のようにして形成される樹脂層は、記録層上に、通常、好ましくは 0.01 ~ 0.5μ 、より好ましくは 0.01 ~ 0.2μ の厚さに形成される。

0.01μ 以上となると再生劣化は格段と減少する。

また、 0.5μ 、特に 0.2μ 以下となると、記録層表面のピット形成に全く影響はなく、またピットに応じてプラズマ重合膜表面も変形し、読み出し光の信号処理システムに制約が生じない。

なお、このような金属元素を含む樹脂層中の金属元素の含有量は比較的広範囲に変更することができる。

この場合、金属元素の含有量は、設層する層自体の屈折率と反射率とが所定の値となるように選択される。そして、層の屈折率は 1.4 ~ 2 、また反射率は 4 ~ 10% と設定することができる。

なお、有機金属物質をモノマーとしてプラ

ズマ重合膜として設層する場合、層の金属含有量は、ほぼモノマー金属含有量どおりとなる。

IV 発明の具体的な作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の光吸收体の発熱により、自己酸化性化合物が分解するか、あるいは熱可塑性樹脂が解離し、ビットが形成される。

一方、上層は、一般に、ビットに凹じた変形を生じる。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光を検出することにより読み出される。

なお、記録層の樹脂成分として熱可塑性樹脂を用い、0.05μm程度以上の記録層厚とすれば、一旦ビットを形成したテープを消去し、再書き込みを行うこともできる。

V 発明の具体的な効果

(住友化学工業株式会社製)とを、重量比で1:1となるように、エチルセロソルブ1:酢酸ブチル1:イソプロピルアルコール1:トルエン2の溶媒中に溶解分散した。

これをアクリル樹脂ディスク基体上に、0.6μm厚に造布設層して、記録層を形成した。

このような3種の試料につき、その1つはそのまま(A)、また残りについては、プラズマ重合膜を形成した(BおよびC)。

この場合、モノマーとしては、メキサメチルジシロキサン(B)、および有機金属物質であるジブチルテインマレート(C)を用いた。

内部電極型の放電形式にて、動作圧力0.3Torrにて、モノマー液体中にArガスをバーリングし、Arキャリヤーガスを40mL/minの流量にて流し、放電パワー80W、電極間隔1cmにて、20℃に維持した基体上にプラズマ重合膜を析出させた。

膜厚はともに0.1μmであった。

また、設層された上層の25℃光学特性は

本発明によれば、再生劣化が格段と減少する。

これは、金属元素を含有する樹脂層による放熱効果によるものである。

この場合、記録層上に、通常の樹脂層を設層するときと比較して、再生劣化はより少なくなる。これは上層の熱伝導がより大きくなるためであると思料される。

また、金属元素を元素状に相溶して含む樹脂層からなるため、層の屈折率と反射率とがきわめて高く、S/N比はきわめて高くなる。

本発明者らは、本発明の効果を確認するため種々実験を行つた。以下にその1例を示す。

実験例1

塩素含量約12%で、JIS K 6703にもとづく粘度1/2秒のニトロセルロースと、光吸收体として平均孔径0.8μmのメンブランフィルターにて済過した銅-フタロシアニン系染料のオレオゾールファーストフルーレル

下記表1に示されるとおりである。

表 1

媒 体	B	C
屈折率 n_D	1.4	1.9
反射率 (%)	4	10
透過率 (%)	95	90

次いで、これら3種の媒体A、B、Cにつき、これを回転させながら、出力10mWのHe-Neレーザー光を0.8μmに集光し、所定周波数で、100nsecのパレスとして照射した。

この結果、0.8μmのビットが記録層あるいは上層の表面にトラック状に形成された。

この後、1mWのHe-Neレーザー光を1μsec巾、3KHzのパルスとして照射して、ディスク表面におけるピーク-ピーク間の当初のS/N比と5分間照射後のS/N比の再生劣化を測定した。

結果を表2に示す。

表 2

媒体	S/N比 (dB)	再生劣化後の S/N 比
A	40	8
B	40	40
C	40	44

表1に示される結果から、本発明の効果が明白である。

なお、このような効果は、他の有機金属物質モノマーを用いてプラズマ重合膜を改質したときも同様に実現することが確認されている。

実験例2

ガラス基板上に、平均分子量3000のポリスチレンと、光吸収体として、スミプラストグリーンG（住友化学工業株式会社製）とを、重合比で40:1にて含む記録層を塗設した。

回もの消去書き込みが可能であること、そしてその際のS/N比が安定であることが確認されている。

このような2種の試料につき、その1つは、そのまま(1)、また残りについては、実験例1に準じ、ジブチルテイシンマレートをモノマーとしたプラズマ重合膜を0.1μm厚に改質した(2)。

次いで、これら2種の媒体D、Eにつき実験例1に準じ、記録を行ない、当初のS/N比と、S/N比の再生劣化を測定した。

結果を表3に示す。

表 3

媒体	S/N比 (dB)	再生劣化後のS/N比 (dB)
D	35	9.5
E	38	38

表3に示される結果から、本発明の効果は明白である。

なお、本発明のテープビは、くりかえし何

代 基人弁理士 石井陽一

AT-NO: JP358171733A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58171733 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: October 8, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
NANBA, NORIYOSHI
ASAMI, SHIGERU
KUROIWA, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP57053218

APPL-DATE: March 31, 1982

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/00 , G11C013/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To reduce the deterioration of a heat-mode optical recording medium due to reproduction and to enhance the S/N ratio, by forming a resin layer contg. a metallic element on a recording layer contg. a self-oxidizable compound or a thermoplastic resin and a light absorber.

CONSTITUTION: Nitrocellulose is preferably used as a self-oxidizable compound. A thermoplastic resin such as polystyrene, polyamide, polyolefin or polyester may be used in place of the self-oxidizable compound. A dye, an inorg. or org. pigment, or hyperfine metallic powder is preferably used as a light absorber. A metallic element contained in a resin layer is required to be practically compatible with the resin in the atomic size of the

metal, and
an organometallic compound, an organometallic chelate compound or an
organometallic salt may be used in place of the metallic element.

COPYRIGHT: (C) 1983, JPO&Japio